

**LAMINATE CONSISTING OF GLASS FILM AND RESIN**

Patent Number: JP6340029  
Publication date: 1994-12-13  
Inventor(s): NAKAMOTO TETSUO; others: 02  
Applicant(s): ASAHI CHEM IND CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP6340029  
Application Number: JP19930133156 19930603  
Priority Number(s):  
IPC Classification: B32B17/10; B32B27/30  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PURPOSE:** To obtain a board wherein heat moldability and cutting workability which are equivalent to those of general resin board, are provided and surface characteristics equivalent to those of glass is jointly provided by a method wherein a molecular structure of a resin component made to exist on a front layer part of the resin board and a layer thickness of a glass film to be laminated, are specified.

**CONSTITUTION:** For a resin board composing a laminate, a resin component of a layer in contact with glass among the resin layer is a composition of a polymer singly containing a structure unit expressed by the formula I in the molecular structure or its polymer and other resin. In the formula I, R1 is a hydrogen or a methyl group. As a polymer containing the structural unit in the formula I, acrylic acid, methacrylic acid, and a monomer capable of being polymerized therewith, for example, an unsaturated carboxylic acid alkyl ester, an aromatic vinyl compound, and their copolymer are exemplified. Then, a thickness of a glass film to be used is satisfied only when it is at most 500 $\mu$ m. Thereby, the laminate having jointly surface hardness equivalent to glass, and thermal workability and cutting workability of resin can be obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-340029

(43) 公開日 平成6年(1994)12月13日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 3 2 B 17/10

27/30

A 8115-4F

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-133156

(22) 出願日 平成5年(1993)6月3日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 中本 哲生

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 木下 秀雄

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 横田 祥一

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 ガラスフィルムと樹脂とよりなる積層板

(57) 【要約】

【構成】 少なくとも一種以上の樹脂層からなる樹脂板の片面または両面に、厚みが500 $\mu$ m以下のガラスフィルムが積層された積層板であって、ガラスと接する樹脂層が、(1)式で表される構造単位を含む重合体単独または他樹脂との組成物により形成される事を特徴とするガラスフィルムと樹脂からなる積層板。

【化1】



(式中のR<sub>1</sub>は水素基若しくはメチル基である)

【効果】 ガラス並みの表面硬度と樹脂並の熱加工性及び切断加工性を合わせ持ち、しかも耐溶剤性、制電性等の表面特性がガラスと同等な積層板を提供する。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一種以上の樹脂層からなる樹脂板の片面または両面に、厚みが500 $\mu$ m以下のガラスフィルムを積層した積層板であって、ガラスフィルムと接する樹脂層が下記(1)式で表わされる構造単位を\*



(式中のR<sub>1</sub>は水素基若しくはメチル基である)

## 【発明の詳細な説明】

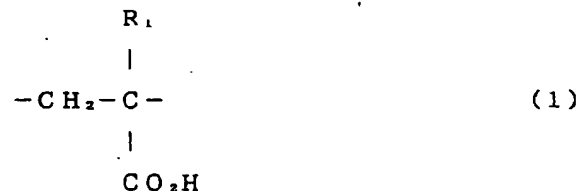
【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、加熱成形性、切断加工性等に優れたガラスフィルムと樹脂との積層板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】例えば、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂等の熱可塑性樹脂を圧縮成形、射出成形、押出成形等により成形して得られる板状樹脂成形体は車輛、建材等種々の用途に広く用いられている。しかし、一般にこれら樹脂はガラス、金属に代表される無機材料と比較し軽量であり成形加工性に優れる特徴を有する反面、表面硬度が低く、傷つきやすい等の欠点を有する。

【0003】この点を改良すべく、従来より表面硬度を付与する目的で樹脂表層部に例えば活性エネルギー線硬化性物質、熱硬化性物質等を塗布し硬化させて、硬化層を形成させる技術が実用されている。しかしながらこれら表面硬化処理した樹脂板であってもその表面硬度は不十分であり、砂塵、金属粉等との接触あるいは摩擦により表面の損傷等を防ぐに十分な表面硬度が得られない。その為、使用時および清掃時に傷が付きやすく外観が損なわれやすい為、用途が制限されているのが現状である\*



(式中のR<sub>1</sub>は水素基若しくはメチル基である)

【0008】この構造単位はガラスと樹脂を十分な強度で接着させるため必須であってガラスと接する層の樹脂成分中の合計の含有量を好ましくは0.1重量%以上、

\*含有する重合体単独または他樹脂との組成物により形成される事を特徴とするガラスフィルムと樹脂とよりなる積層板。

【化1】

※る。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は一般樹脂板と同等の加熱成形性、切断加工性を有し、且つガラスと同等の表面特性を併せ持つ板を提供する事を目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、加熱成形性、切断加工性を有し、且つガラスと同等の表面特性を併せ持つ板を開発すべく鋭意研究を行なった結果、樹脂板表層部に特定の構造単位を含有する分子構造の樹脂成分を存在させ、且つガラス層厚みが500 $\mu$ m以下のガラスフィルムを積層する事によってその目的に適合し得る板と無し得る事を見出し本発明を完成するに至った。

【0006】本発明に用いる積層板を構成する樹脂板は単一の樹脂板であっても良く、また複数の樹脂層により形成された樹脂積層板であっても良いが、樹脂層の内、ガラス面と接する層の樹脂成分はその分子構造中に

(1)式で表される構造単位を含む重合体単独またはその重合体と他樹脂との組成物であることが必要である。

【0007】

【化2】

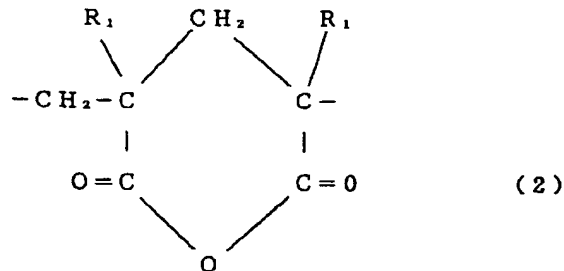
更に好ましくは0.5重量%以上とする事により、より良好な積層体とする事ができる。(1)式の構造単位を含む重合体としては単独重合体のほかランダム、ブロッ

ク、グラフト型等の一般的な共重合体を使用できる。重合体の具体例としてはアクリル酸、メタクリル酸とそれらと共重合可能な単量体との共重合体があげられる。上記共重合体に使用される他の単量体の例としては、メタクリル酸メチル、アクリル酸メチル等の不飽和カルボン酸アルキルエステル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、塩化ビニル等があげられる。アクリル酸、メタクリル酸等と上記単量体との共重合体は、組成によってはそれを熱処理した\*

\* 場合脱水（あるいはメタクリル酸メチル等の共重合体の場合は脱メタノール等も起こる）等により（2）式で示される6員環酸無水物が形成される事もある。樹脂板成形時に上記化学反応が起こる時、シルバーストリーク、気泡等の欠陥を生ずる事もある為、共重合体そのものを例えば予め200～300℃で減圧下、熱処理する事もある。

【0009】

【化3】



（式中のR<sub>1</sub>は水素基若しくはメチル基である）

【0010】ガラス面からの機械的衝撃に対してガラスの割れ、剥離を防ぐ目的の為にガラスに接する樹脂層の、硬度、剛性の高い事が好ましい。硬度は、その鉛筆硬度が好ましくはB以上、更に好ましくはHB以上、曲げ弾性率は好ましくは20000 kg/cm<sup>2</sup>以上、更に好ましくは30000 kg/cm<sup>2</sup>以上とする事により高度の耐衝撃性、耐剥離性が達成される。

【0011】高度の耐衝撃性、耐剥離性を達成する為には、（1）式の構造単位を含む重合体としては、メタクリル酸メチルとメタクリル酸との共重合体の熱処理重合体、更に好ましくはメタクリル酸メチル、芳香族ビニル単量体及びメタクリル酸の共重合体の熱処理重合体を使用することが望ましい。前者熱処理重合体の成分、組成はメタクリル酸メチル15～95重量%、メタクリル酸0.1～20重量%及び6員環酸無水物0.5～50重量%が好ましい。更に後者の熱処理重合体の成分、組成はメタクリル酸メチル14～95重量%、芳香族ビニル単量体1～50重量%、メタクリル酸0.1～20重量%及び6員環酸無水物0.5～50重量%が好ましい。ここで熱処理によって形成される6員環酸無水物構造は機械強度、曲げ弾性率向上にも寄与する。又、芳香族成分を導入する事により耐水性が改良され、芳香族ビニル単量体の成分として $\alpha$ -メチルスチレンを使用する事により耐水性の他、耐熱性も改良できる。上記共重合体の充分な耐衝撃性、耐剥離性と良好な熱加工性を両立させる為、その分子量は230℃、3.8 kg荷重で測定したメルトインデックスが0.1～40 g/10分となる様に調整することが好ましい。

【0012】ガラスとの積層板を形成する際、これら共

重合体は単独で樹脂層を形成する場合の他、2種以上の共重合体を混合、又は他の樹脂成分と混合した組成物として樹脂層を形成することもできる。又、共重合体を含む樹脂層の安定化、加工性向上などのため、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤などの安定剤、可塑剤、難燃剤等の添加剤を配合しても良く、又、樹脂層に耐衝撃性を付与するなどの為、単相のゴム状高分子粒子、多層構造を有するゴム粒子などを配合、分散させる事もできる。又、ガラス繊維、ガラスパウダー、タルク、マイカ、等の無機充填材を配合、分散させても良い。

【0013】樹脂からなる層を、例えばアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂等の複数の樹脂層により形成された樹脂板としても良く、その場合にはガラスと接する樹脂層を上述の重合体単独又は重合体を含有する層とする構成とし、接着、積層する事により製造できる。ガラスと接する層以外の樹脂層は樹脂層相互に良好な積層構造を有する以外に特に制限が無い。

【0014】本発明に用いるガラスフィルムの化学組成は一般的なものでよく特に限定されるものではない。例えば、ほう珪酸ガラス、ソーダ石灰ガラス、鉛ガラス等はいずれも良好な積層板を形成する事ができる。用いるガラスフィルムの厚みは500  $\mu$ m以下、好ましくは200  $\mu$ m以下、更に好ましくは100  $\mu$ m以下であれば良い。500  $\mu$ mを越えると、加熱成形する上でその形状が大幅に制限されたり、特殊な切断加工等を必要とし、好ましくはない。ガラスフィルムの厚みは薄い方が可撓性を有し積層板製造時等で好ましい方向であるが、ガラスフィルムの製造上、10  $\mu$ m以上が好ましい。

【0015】ガラスフィルムには着色のため一般的に使

用されている顔料の他、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤等の光透過性を制御する色素を添加することができる。又、フォトリソミック材料、サーモクロミック材料など機能性の材料を配合させる事もできる。積層板の製造方法としては樹脂板を製造後、ガラスフィルムを積層する方法、および樹脂板の成形とガラスフィルムの積層を同時に行なう方法等があり、前者の場合、樹脂板の製造方法としては平滑な表面が得られる方法で有れば得に制限はなく、射出成形、押出し成形、圧縮成形など通常の樹脂成形法が用いられる。樹脂板とガラスフィルムの積層方法は良好な接着状態が得られる方法が必要であるが、この為には樹脂層とガラス層を適当な方法で予熱した後、加熱しながら厚さ方向に加圧する方法が好ましく、加熱、加圧の条件は樹脂の種類により異なるが一般的には共重合体のガラス転移温度より高い温度と、 $5 \sim 200 \text{ kg/cm}^2$  の圧力、及び数秒間以上の加圧時間を与える条件が好ましい。

【0016】加熱、加圧方法としては、例えば熱プレス成形機と適当な金型を使用する方法、予熱された樹脂板とガラスフィルムを2本以上の熱ロールの間隙で加熱、加圧する方法等があげられる。又、押出機により樹脂を連続的に押出し成形しながら、押し出されている単層または多層の樹脂表面にガラスフィルムを連続的に供給し、それらを熱ロール等の加熱加圧装置により連続的に積層する方法等も可能である。又、各樹脂層の一部または全部を単独に成形し、樹脂層を得た後、ガラスフィルムと1種または複数の樹脂層とを同時または逐次に積層する事もでき、又、あらかじめ成形されたフィルム状の樹脂層をガラスフィルムと同時に連続供給し熱ロールにより加圧、加熱する方法も可能である。

【0017】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれ等により何ら限定されるものではない。尚実施例に記載した積層板の特性は次の方法によって評価した。

(耐剥離性) 積層直後の積層板のガラスフィルムと樹脂との層剥離の有無を目視により観察した。

(加熱曲げ性) 図1に示す直径1000mmの球面形状を有する一対の金型の間に積層板を挟み、積層加工温度より50度低い温度に設定したプレス成形機で5分間加熱した後、 $5 \text{ kg/cm}^2$  に5分間加圧後取り出し、 $10^\circ\text{C}$  に設定した冷却プレス機により $5 \text{ kg/cm}^2$  に5分間保持する操作により曲げ加工を行ない、ガラスフィルムと樹脂との層剥離、ガラスの割れ等、外観異常の有無を目視により観察した。

(切断性) 積層板をテーブル式丸鋸切断機(鋸厚1.2mm、鋸径180mm、歯数200、回転数3500rpm)により2cm/秒の速度で直線的に切断した後の断面の状態、およびガラスフィルムと樹脂との層剥離、ガラスの割れ等、外観異常の有無を目視により観察し

た。

(耐溶剤性) 室温で積層板のガラス面にエタノール及びトルエンの液相を24時間接触させた後、外観の異常の有無を目視により観察した。

(耐擦傷性) ASTM D-1044に従い試験し、試験前後のヘーズ値の差を示した。

(表面抵抗) ASTM D-257に従い測定した。

【0018】

【実施例1~3】表1に示した共重合体1~3のペレットを用い $230^\circ\text{C}$ に設定したプレス成形機により平板成形用金型中 $150 \text{ kg/cm}^2$ で10分間加圧成形して $150 \times 150 \times 4 \text{ mm}$ の樹脂板を得た。金型より樹脂板を取り外した後、樹脂板の両面にガラスフィルム( $150 \times 150 \text{ mm}$  厚み $50 \mu\text{m}$ )を重ね合わせ再び金型内に装着し、 $230^\circ\text{C}$ 設定のプレス成形機で5分間予熱した後、 $50 \text{ kg/cm}^2$ に5分間加圧後取出し、 $10^\circ\text{C}$ に設定した冷却プレス機により $50 \text{ kg/cm}^2$ に5分間保持して積層板を得た。得られた積層体の特性を表2に示す。

【0019】

【比較例1】表1に示した共重合体4のペレットを用い、実施例1~3と全く同様の操作により積層加工した。その結果、ガラスフィルムと樹脂層の剥離を生じ、積層体の形態を成さなかった。

【0020】

【比較例2】実施例1で作製した樹脂板にガラスフィルムを積層しないでそのまま特性を評価した。樹脂板の特性を表2に示す。

【0021】

30 【実施例4】共重合体1のペレットを $230^\circ\text{C}$ に設定した熱プレス機により加熱圧縮してフィルム( $150 \times 150 \times 0.5 \text{ mm}$ )を得た。アクリル樹脂ペレット(旭化成工業製 デルベツト80N)を用い $230^\circ\text{C}$ に設定したプレス成形機により平板成形用金型中 $150 \text{ kg/cm}^2$ で5分間加圧成形して $150 \times 150 \times 4 \text{ mm}$ の樹脂板を得た。金型より樹脂板を取り外した後、樹脂板の両面に上記共重合体1のフィルムを重ね合わせさらにその外側両面にガラスフィルム( $150 \times 150 \text{ mm}$  厚み $50 \mu\text{m}$ )を重ね合わせて再び金型内に装着し、 $230^\circ\text{C}$ 設定のプレス成形機で3分間予熱した後、 $20 \text{ kg/cm}^2$ に5分間加圧後取出し、 $10^\circ\text{C}$ に設定した冷却プレス機により $20 \text{ kg/cm}^2$ に5分間保持して積層板を作製した。得られた積層板の特性を表3に示す。

【0022】

【比較例3】共重合体1のフィルムを用いしないで実施例4と全く同様の操作を行なった。その結果、ガラスフィルムと樹脂層の剥離を生じ積層板の形態を成さなかった。

50 【0023】

【実施例5】ポリカーボネート樹脂ベレット（三菱化成製 NOVAREX 7025A）を用い230℃に設定したプレス成形機により金型中150kg/cm<sup>2</sup>で10分間加圧成形して150×150×4mmの樹脂板を得た。金型より樹脂板を外した後、樹脂板の両面に共重合体1のフィルムを重ねさらにその外側両面にガラスフィルム（150×150mm 厚み50μm）を重ね合わせて再び金型内に装着し、230℃設定のプレス成形機で3分間予熱した後、20kg/cm<sup>2</sup>に5分間加圧後取出し、10℃に設定した冷却プレス機により20kg/cm<sup>2</sup>に5分間保持して積層板を作製した。得られた積層板の特性を表3に示す。

【0024】

【比較例4】共重合体1のフィルムを用いないで実施例5と全く同様の操作を行なった。その結果、ガラスフィルムと樹脂層の剥離を生じ積層板の形態を成さなかった。

【0025】

【実施例6】塩化ビニル樹脂パウダー（信越ポリマー製 TK-700）100重量部に対して熱安定剤としてジブチル錫マレート3重量部、ジブチル錫メルカプタイド1重量部を配合し、190℃に設定した熱ロールにより混練して塩化ビニルコンパウンドを調製した。得られたコンパウンドを用い190℃に設定したプレス成形機により金型中150kg/cm<sup>2</sup>で5分間加圧成形して150×150×4mmの樹脂板を得た。金型より

樹脂板を取り外した後、樹脂板の両面に共重合体1のフィルムを重ね、更にその外側両面にガラスフィルム（150×150mm 厚み48μm）を重ね合わせて再び金型内に装着し、190℃設定のプレス成形機で3分間予熱した後、20kg/cm<sup>2</sup>に5分間加圧後取出し、10℃に設定した冷却プレス機により20kg/cm<sup>2</sup>に5分間保持して積層板を作製した。得られた積層板の特性を表3に示す。

【0026】

20 【比較例5】共重合体1のフィルムを用いないで実施例7と全く同様の操作を行なった。その結果、ガラスフィルムと樹脂層の剥離を生じ積層板の形態を成さなかった。

【0027】

【実施例7】実施例1のガラスフィルムの厚みを30μmとする以外は実施例1記載の方法と全く同様の操作により積層板を作製した。得られた積層板の特性を表4に示す。

【0028】

20 【比較例5】実施例1のガラスフィルムの厚みを1200μmとする以外は実施例1記載の方法と全く同様の操作により積層板を作製した。得られた積層板の特性を表4に示す。

【0029】

【表1】

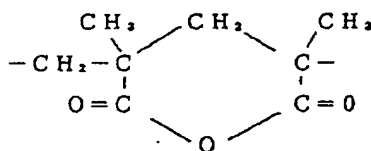
	共重合体組成* <sup>1</sup> (重量%)	MI* <sup>2</sup> (g/10分)	鉛筆硬度	曲げ弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )
共重合体 1	MMA/MAA/GAH= 92.0/2.0/6.0	1.5	H	38,200
共重合体 2	MMA/MAA/GAH= 99.5/0.1/0.4	1.8	H	35,000
共重合体 3	MMA/MAA/GAH/ST= 43.9/4.1/37.0/15.0	0.8	H	42,800
共重合体 4	MMA/ST= 91.0/9.0	1.9	H	34,000

\*1 共重合体組成は核磁気共鳴吸収、中和滴定により決定した。

MMA: メチルメタクリレート構造単位

MAA: メタクリル酸構造単位

GAH: 次式の構造単位



ST: スチレン構造単位

\*2 メルトフローインデックス

(ASTMD1238、230℃、3.8kg荷重)

	用いる共重合体	耐剥離性	加熱曲げ性	切断性	耐溶剤性	耐擦傷性 $\Delta H-X(\%)$	表面抵抗 ( $\Omega$ )
実施例1	共重合体1	○	○	○	○	0.6	$1.1 \times 10^{11}$
実施例2	共重合体2	○	○	○	○	0.5	—
実施例3	共重合体3	○	○	○	○	0.6	—
比較例2	共重合体1	—	—	—	—	30	$>10^{10}$

(○:良好、×:不良)

【0031】

\* \* 【表3】

	用いる共重合体	耐剥離性	加熱曲げ性	切断性	耐溶剤性	耐擦傷性 $\Delta H-X(\%)$	表面抵抗 ( $\Omega$ )
実施例4	共重合体1	○	○	○	○	-0.5	$1.3 \times 10^{11}$
実施例5	共重合体1	○	○	○	○	0.8	—
実施例6	共重合体1	○	○	○	○	0.6	—

(○:良好、×:不良)

【0032】

\* \* 【表4】

	ガラスフィルム の厚み ( $\mu m$ )	耐剥離性	加熱曲げ性	切断性	耐溶剤性	耐擦傷性 $\Delta H-X(\%)$	表面抵抗 ( $\Omega$ )
実施例7	30 $\mu m$	○	○	○	○	0.5	$1.3 \times 10^{11}$
比較例5	1200 $\mu m$	○	×	×	—	0.6	—

(○:良好、×:不良)

【0033】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明のガラスと樹脂からなる積層板はガラス並みの表面硬度と樹脂の熱加工性および切断加工性を合わせ持つだけでなく、耐溶剤

性、制電性等ガラスと同等の表面特性を有し、各種車輛用窓、航空機用窓、道路遮音板、水槽、照明カバー、温室用板、各種反射板、各種表示板などの用途に最適な材料を提供する。



【図面の簡単な説明】

\*である。

【図1】実施例記載の加熱曲げ性試験用の金型の模式図\*

【図1】

